

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-035131

(43)Date of publication of application : 10.02.1998

(51)Int.Cl.

B41N 1/14

B43L 1/10

(21)Application number : 08-221640

(71)Applicant : TOTO LTD

(22)Date of filing : 19.07.1996

(72)Inventor : KOJO RYUICHI  
HAYAKAWA MAKOTO

(54) MEMBER WITH HYDROPHILIC/HYDROPHOBIC CONVERSION PERFORMANCE AND DEVICE USING THIS MEMBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a member which converts any arbitrarily selected position on a base material from hydrophobic to hydrophilic or vice versa depending upon a given state.

SOLUTION: This member has a surface layer consisting of at least, one type of component selected from among silicone resin with an organic group bound to a silicon atom contained in silicone, at least, part of which is substituted by hydroxyl, silica, alumina, silicate and alumino silicate. In addition, the surface layer becomes hydrophobic in response to the adsorption of hydrophobic gas and recovers hydrophilic properties in response to irradiation of the adsorptive face of the hydrophobic gas with ultraviolet rays.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

no equivalents

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-35131

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月10日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 N	1/14		B 4 1 N	1/14
B 4 3 L	1/10		B 4 3 L	1/10

審査請求 未請求 請求項の数 5 書面 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-221640

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月19日

(71) 出願人 000010087

東陶機器株式会社

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

(72) 発明者 古城 隆一

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

(72) 発明者 早川 信

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内

(54) 【発明の名称】 親水-疎水変換性能を有する部材及びそれを利用した装置

(57) 【要約】

【課題】 基材上の任意の位置を状況に応じて疎水性にしたり、親水性にできたりする部材を提供すること。

【解決手段】 シリコーン中のシリコン原子に結合した有機基の少なくとも一部が水酸基に置換されたシリコーン樹脂、シリカ、アルミナ、シリケート、アルミノシリケートから選ばれた少なくとも1種からなる表面層を有する部材であって、前記表面層は、疎水性ガスの吸着に応じて疎水性を呈し、かつ前記疎水性ガスの吸着面への紫外線照射に応じて親水性を回復するようになることを特徴とする表面が親水-疎水変換性能を有する部材。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】シリコン中のシリコン原子に結合した有機基の少なくとも一部が水酸基に置換されたシリコン樹脂、シリカ、アルミナ、シリケート、アルミノシリケートから選ばれた少なくとも 1 種からなる表面層を有する部材であって、前記表面層は、疎水性ガスの吸着に応じて疎水性を呈し、かつ前記疎水性ガスの吸着面への紫外線照射に応じて親水性を回復するようになることを特徴とする表面が親水-疎水変換性能を有する部材。

【請求項 2】前記表面層には、さらに結晶性金属酸化物からなる光触媒が含まれていることを特徴とする請求項 1 に記載の表面が親水-疎水変換性能を有する部材。

【請求項 3】前記疎水性ガスは、フッ素含有ガスであることを特徴とする請求項 1 に記載の表面が親水-疎水変換性能を有する部材。

【請求項 4】前記紫外線照射するための手段は、コロナ放電灯であることを特徴とする請求項 1、2 に記載の表面が親水-疎水変換性能を有する部材。

【請求項 5】請求項 1～4 のいずれか 1 つの部材と、前記部材表面へ疎水性ガスを吹き付ける手段と、前記部材表面へ紫外線を照射する手段を備えた装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、印刷、複写、ホワイトボード等の技術に適用可能な表面が親水-疎水変換性能を有する部材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】印刷基板では、油性インクを載せる部分を疎水性に、油性インクを載せない部分を親水性にすることで、特定の画像を印刷紙に転写できる。逆に、水性インクを載せる部分を親水性に、水性インクを載せない部分を疎水性にしても、原理的には特定の画像、文字情報等を印刷紙に転写可能である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ここで、印刷基板にある特定の操作を与えるだけで原板上の任意の位置を状況に応じて疎水性にしたり、親水性にできたりすれば、印刷基板を半恒久的に使用できるようになるので便利である。さらに疎水化、親水化を比較的短時間でできるようにすると、1 つの印刷基板を用いて種々の画像、文字情報等を短時間で転写できるようになるので、生産性が向上する。本発明の目的は、特定の操作を与えるだけで基材上の任意の位置を状況に応じて疎水性にしたり、親水性にできたりする部材を提供することである。本発明の他の目的は、上記疎水化、親水化を速やかに行うことのできる部材を提供することである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明では、上記課題を解決すべく、シリコン中のシリコン原子に結合した有機基の少なくとも一部が水酸基に置換されたシリコン

樹脂、シリカ、アルミナ、シリケート、アルミノシリケートから選ばれた少なくとも 1 種からなる表面層を有する部材であって、上記表面層は、疎水性ガスの吸着に応じて疎水性を呈し、かつ上記疎水性ガスの吸着面への紫外線照射に応じて親水性を回復するようになることを特徴とする表面が親水-疎水変換性能を有する部材を提供する。表面層がシリコン中のシリコン原子に結合した有機基の少なくとも一部が水酸基に置換されたシリコン樹脂、シリカ、アルミナ、シリケート、アルミノシリケートから選ばれた少なくとも 1 種からなることにより、表面層は未吸着状態では親水性を呈し、疎水性ガスの吸着により表面は疎水化すると共に、疎水性ガスの吸着面への紫外線を照射するだけで、表面は未吸着状態では親水性であるために疎水性ガスの吸着は強くないので、疎水性ガスが解放されて表面の親水性が回復する。また、上記物質からなる表面は、紫外線照射により劣化されないもので、上記操作を繰返しても特性の低下が生じない。

【0005】本発明の好ましい態様においては、表面層には、さらに結晶性金属酸化物からなる光触媒が含まれているようにする。表面層にさらに光触媒が含まれていることにより、暗所における疎水性ガスの吸着による表面の疎水化性能を変化させることなく、紫外線照射時の親水化を加速化させることができると共に、親水性の程度を水との接触角に換算して  $10^{\circ}$  以下程度まで高度化させることができる。その理由は、光触媒中の価電子帯に含まれる電子が紫外線照射により励起されて、伝導電子と正孔を生成し、それによりおそらくは表面の極性が増して、水を選択的に吸着しやすくなるためである。また光触媒として結晶性金属酸化物からなるものを選ぶことにより、表面層の未吸着状態における親水性を損なわない。

【0006】本発明の好ましい態様においては、疎水性ガスはフッ素含有ガスにする。疎水性ガスにフッ素含有ガスを利用することで、疎水性ガスの吸着による表面の疎水化を速やかに実現できるようになる。

【0007】本発明の好ましい態様においては、紫外線照射するための手段はコロナ放電処理にする。紫外線照射するための手段にコロナ放電処理を利用することで、紫外線照射時の親水化を加速化させることができる。

【0008】本発明では、請求項 1～4 のいずれか 1 つの部材と、前記部材表面へ疎水性ガスを吹き付ける手段と、前記部材表面へ紫外線を照射する手段を備えた装置を提供する。請求項 1～4 のいずれか 1 つの部材の他に、前記部材表面へ疎水性ガスを吹き付ける手段と、前記部材表面へ紫外線を照射する手段を備えることにより、疎水化工程においては紫外線照射手段を OFF にし、疎水性ガスを部材表面に吹き付ける、逆に親水化工程においては疎水性ガス流入弁を OFF にし、紫外線照射手段を ON にすることにより、容易に部材表面を親水

疎水変換できるようになる。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】以下に本発明の構成要素について説明する。本発明における親水性とは、油や油性インクよりも、水や水性インクがなじみやすい程度の水濡れ性を呈する状態をいい、水との接触角に換算して $50^\circ$ 以下、好ましくは $30^\circ$ 以下、より好ましくは $10^\circ$ 以下程度の状態をいう。

【0010】本発明における疎水性とは、水や水性インクよりも、油や油性インクがなじみやすい程度の水濡れ性を呈する状態をいい、水との接触角に換算して $50^\circ$ 以上、好ましくは $70^\circ$ 以上、より好ましくは $80^\circ$ 以上程度の状態をいう。

【0011】本発明において使用される部材は、部材の少なくとも表面に、コーティング或いは表面改質等の方法により、シリコーン中のシリコン原子に結合した有機基の少なくとも一部が水酸基に置換されたシリコーン樹脂、シリカ、アルミナ、シリケート、アルミノシリケートから選ばれた少なくとも1種からなる表面層を有する部材であり、表面層以外の部位の材質は問わない。例えば、金属、セラミック、プラスチック、木、石、ガラス、コンクリート、塗装板、積層フィルム板、フィルム等何でもよい。

【0012】シリコーン中のシリコン原子に結合した有機基の少なくとも一部が水酸基に置換されたシリコーン樹脂は、シリコーン樹脂に、放電処理、アルカリ処理、或いは光触媒を接触させながら前記光触媒を励起させるエネルギーを有する光子を含む光を照射する工程等により作製できる。ここで放電処理には、コロナ放電処理、プラズマ放電処理等が好適に利用できる。アルカリ処理は、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等に、基材を浸漬させる等の方法で接触させることにより行うことができる。光触媒を接触させながら前記光触媒を励起させるエネルギーを有する光子を含む光を照射する工程は、以下2つの方法により行うことができる。第一の方法は、表面にシリコーン樹脂と光触媒からなる層を形成し、光触媒を励起させるエネルギーを有する光子を含む光を照射する。第二の方法は、表面にシリコーン樹脂層を形成し、その表面層を光触媒ゾルに接触させながら光触媒を励起させるエネルギーを有する光子を含む光を照射する。いずれの方法においても、光触媒の価電子帯の電子が励起されて、伝導電子と正孔を生成し、おそらくはさらに伝導電子と正孔が雰囲気中の酸素種と反応して、活性酸素を生成し、この活性酸素がシリコーン中のシリコン原子に結合した有機基に作用して、シリコーン中のシリコン原子に結合した有機基の少なくとも一部が水酸基に置換される。上記方法の中では、光触媒を接触させながら前記光触媒を励起させるエネルギーを有する光子を含む光を照射する工程を用いるのが最も好ましい。この方法によれば、シリコーン中

のシリコン原子に結合した有機基の少なくとも一部が水酸基に置換された後に、さらに光触媒を励起させるエネルギーを有する光子を含む光を照射すると、生成した伝導電子と正孔によりおそらくは表面の極性が増し、吸着水層が形成されるようになるので、より高度に親水化される。ここで用いられるシリコーン樹脂とは、オルガノアルコキシシラン、その加水分解物、その脱水縮重合物の少なくとも1種を含む塗膜形成要素の加水分解、脱水縮重合或いは架橋重合により形成される樹脂をさす。ここでオルガノアルコキシシランとしては、メチルトリクロルシラン、メチルトリブロムシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリ $t$ -ブトキシシラン、エチルトリクロルシラン、エチルトリブロムシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、エチルトリイソプロポキシシラン、エチルトリ $t$ -ブトキシシラン、 $n$ -プロピルトリクロルシラン、 $n$ -プロピルトリブロムシラン、 $n$ -プロピルトリメトキシシラン、 $n$ -プロピルトリエトキシシラン、 $n$ -プロピルトリイソプロポキシシラン、 $n$ -プロピルトリ $t$ -ブトキシシラン、 $n$ -ヘキシルトリクロルシラン、 $n$ -ヘキシルトリブロムシラン、 $n$ -ヘキシルトリメトキシシラン、 $n$ -ヘキシルトリエトキシシラン、 $n$ -ヘキシルトリイソプロポキシシラン、 $n$ -ヘキシルトリ $t$ -ブトキシシラン、 $n$ -デシルトリクロルシラン、 $n$ -デシルトリブロムシラン、 $n$ -デシルトリメトキシシラン、 $n$ -デシルトリエトキシシラン、 $n$ -デシルトリイソプロポキシシラン、 $n$ -デシルトリ $t$ -ブトキシシラン、フェニルトリクロルシラン、フェニルトリブロムシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリイソプロポキシシラン、フェニルトリ $t$ -ブトキシシラン、ジメチルジクロルシラン、ジメチルジブロムシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジイソプロポキシシラン、ジメチルジ $t$ -ブトキシシラン、ジフェニルジクロルシラン、ジフェニルジブロムシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジイソプロポキシシラン、ジフェニルジ $t$ -ブトキシシラン、フェニルメチルジクロルシラン、フェニルメチルジブロムシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジエトキシシラン、フェニルメチルジイソプロポキシシラン、フェニルメチルジ $t$ -ブトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリクロルシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリブロムシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリイソプロポキシシラン、 $\beta$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリ $t$ -ブトキシシラン等

が好適に使用できる。

【0013】本発明で使用する疎水性ガスとしては、フッ素含有ガスが好ましく、特にクロロジフルオロエチレンが好ましい。

【0014】紫外線照射方法は、蛍光灯、白熱電灯、メタルハライドランプ、水銀ランプ、コロナ放電灯、キセノンランプ、室内照明、太陽光等の紫外線を含む光を発する光源による照射で行う。

【0015】結晶性金属酸化物からなる光触媒としては、アナターゼ型酸化チタン、ルチル型酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、三酸化ニビスマス、三酸化タングステン、酸化第二鉄、チタン酸ストロンチウム等が使用できる。

【0016】上記部材と、部材表面へ疎水性ガスを吹き付ける手段と、部材表面へ紫外線を照射する手段を備えた装置とは、例えば図1のような装置が考えられる。この装置によれば、疎水化工程においては紫外線照射手段をOFFにし、疎水性ガス流入弁をONにし、部材表面に疎水性ガスが吹き付けられて、部材表面は疎水化され、逆に親水化工程においては疎水性ガス流入弁をOFFにし、紫外線照射手段をONにすることにより、部材表面は親水化され、容易に部材表面を親水-疎水変換できるようにする。

【0017】

【実施例】

実施例1. 10cm角のポリカーボネート板表面に、プライマー塗料（東芝シリコン、PH91）をスプレーコーティング法にて塗布後室温で乾燥させて、基板をプライマー樹脂層で被覆した。次に、シリコン系ハードコーティング剤（東芝シリコン、トスガード510）をフローコーティング法にて塗布し、120℃で30分乾燥させてハードコート層を形成した。次に、ハードコート層表面を、コロナ放電処理装置（春日電機）により、電極にワイヤー電極を用い、電極先端と試料表面とのギャップ2mm、電圧26kV、周波数39kHz、試料送り速度4.2m/分の条件で、高周波コロナ放電処理し、#1試料を得た。一方、アナターゼ型酸化チタンゾル56重量部（日産化学、TA-15）とシリカゾル33重量部（日本合成ゴム、グラスカA液）を混合し、エタノールで希釈後、更にメチルトリメトシラン11重量部（日本合成ゴム、グラスカB液）を添加し、酸化チタン含有塗料組成物を調整した。上記塗料組成物を#1試料に、フローコーティング法にて塗布し、120℃で60分熱処理して硬化させ、表面層を形成し

た。表面層を形成した試料を冷却後、約20時間紫外線光源（三共電気、ブラックライトブルー（BLB）蛍光灯）を用い、試料表面に紫外線照度0.5mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して#2試料を得た。#2試料について表面の水との接触角を求めた。水との接触角は、接触角測定器（協和界面化学、CA-X150）により、マイクロシリンジから試料表面に水滴を滴下した後30秒後に測定した。その結果、#2試料表面の水との接触角は2.2°であった。次に、#2試料表面にクロロジフルオロエチレンガスを吹き付けて#3試料を得た。#3試料について表面の水との接触角を求めた。その結果、#3試料表面の水との接触角は80°であり、疎水化された。次に、#3試料表面に、BLB蛍光灯を用い、24時間紫外線照度0.5mW/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して#4試料を得た。#4試料について表面の水との接触角を求めた。その結果、#4試料表面の水との接触角は1°であり、親水化された。

【0018】

【発明の効果】本発明では、表面層がシリコン中のシリコン原子に結合した有機基の少なくとも一部が水酸基に置換されたシリコン樹脂、シリカ、アルミナ、シリケート、アルミノシリケートから選ばれた少なくとも1種からなることにより、疎水性ガスの吸着による疎水化、疎水性ガスの吸着面への紫外線照射による親水化という特定の操作を与えるだけで、基材上の任意の位置を状況に応じて疎水性にしたり、親水性にできたりする部材を提供できるようになる。表面層にさらに光触媒が含まれていることにより、暗所における疎水性ガスの吸着による表面の疎水化性能を変化させることなく、紫外線照射時の親水化を加速化させることができると共に、親水性の程度を水との接触角に換算して10°以下程度まで高度化させることができるので、上記疎水化、親水化を速やかに行うことのできる部材を提供できるようになる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る装置の一態様を示す図。

【符号の説明】

- 1…部材
- 2…表面層
- 3…紫外線光源
- 4…疎水性ガスボンベ
- 5…電磁弁
- 6…スイッチ
- 7…電源

【図 1】

